

油田水地球化学技术综合应用研究进展

李武 程同锦 吴传芝 胡斌

(中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院合肥石油化探研究所 安徽 合肥 230022)

摘 要 :介绍了油田水分析测试技术、油田水化学成分分类及模式识别技术、油田水化学成分与油气藏的关系综合应用等方面的研究进展 指出了油田水地球化学研究的发展趋势。

关键词 油田水 地球化学分析 模式识别 油气藏

中图分类号 :P632 文献标识码 :A 文章编号 :1000 - 8918(2003)06 - 0416 - 03

原油在地下储层中与地下水伴存 ,并且储层、原油和地层水(油田水)三者互为介质。油田水是烃类运移、聚集、形成油气藏的动力和载体。储层和原油的性质控制着油田水的成分 ,而油田水成分又直接或间接地反映出形成它的地质历史和环境。由于油田水化学成分往往会反映油气藏与原油、天然气的某些特征 ,因而研究油田水的性质及其地球化学特征 ,对于区分油田水和非油田水 ,分析油气运移、聚集和油气藏的形成 ,含油气远景评价 ,勘探开发的决策 ,都具有重要意义^[1]。

1 分析测试技术研究进展

1.1 常量离子、微量元素的离子色谱分析方法

以往油田水一直使用常规化学方法分析。离子色谱法是近年来发展较快的 ,一种用于溶液中阴、阳离子测定的方法。离子色谱分析速度快、灵敏度高 ,被分析离子可以有效分离 ,相互干扰小 ,水预处理简单 ,可以直接测得一价阳离子 ,还可以测定原子吸收光谱法不能测定的阳离子^[2]。

1.2 毛细管等速电泳法测定低碳有机酸的分析方法

对油田水短链有机酸的分析 ,目前主要有气相色谱法、高压液相色谱法、离子色谱法、等速电泳法等。毛细管等速电泳法是近年来发展起来的一种新的分离分析技术 ,它采用中空的毛细管内进行等速电泳 ,根据离子在电场中不同的迁移速度 ,从而达到分离的目的^[3]。由于不是管柱分离 ,因而不存在管柱劣化的问题 ,可以直接进样分析 ,除水样通过滤膜过滤外 ,无需预化学处理 ,操作简便。本法节省了高价色谱柱的消耗和柱污染所造成的一系列问题。

因空管毛细柱价格低、用量少 ,更换清洗方便 ,解决了油田水有机质复杂、有机质污染所造成定量分析的准确性、复杂性的关键问题。

1.3 有机组分的富集与分离技术

固相微萃取(solid phase microextraction ,简称 SPME)是在固相萃取基础上发展起来的崭新的萃取分离技术 ,主要适用于环保领域微量水溶性有机质的快速分析。它利用毛细管涂渍技术 ,用某些气相色谱的固定液涂渍在一根熔融石英细丝表面构成萃取头。平时萃取头吸纳于萃取头鞘内 ,使用时刺入一封闭体系 ,旋转控制杆 ,取出萃取头 ,萃取头可浸于液体中或于液面上(顶空 SPME) ,萃取浓缩样品中某些化合物 ,然后萃取头吸纳于鞘内 ,分析进样时 ,再取出萃取头 ,不经任何洗脱直接进入气相色谱仪(GC 或 GC-MS)汽化室。固相微萃取分离技术具有 萃取方法不用任何溶剂 ,方法简单、快速 ,容易与色谱、色谱-质谱等技术联用 ,通过调节样品的 pH 值 ,改善组分的亲脂性 ,非常少量体积的样品就能做 SPME-GC 分析 ,石英玻璃纤维萃取头可重复使用 300 次等特点。

2 油田水成分、分类及地球化学模式识别技术

2.1 油田水化学成分与分类

油田水化学成分包括 盐类离子、有机质、气体、微量元素等。由于油田水化学成分复杂 ,尽管不少学者从不同角度对油田水化学成分的分类进行了广泛探讨 ,但仍未取得统一认识。多数研究人员仍按苏林分类划分出 4 大类型 ,然后再按主要阴、阳离子浓度做进一步细分。

一些学者提出了许多有益的针对我国陆相油田

水的分类方案,如根据常见离子的相互关系进行的分类^[4-6],依据油田水中直接存在的有机组分进行的分类^①,用概率统计等数学方法进行的分类。刘崇禧采用“三级”分类法划分油田水,即根据水中主要化合物与矿化度、阴、阳离子与矿化度的相关程度,以及水中标型组分,将我国陆相油田水的化学成分分为淡化类、咸化类和盐化类。高锡兴等采用“多元逐步判别分析”法对油田水的类型进行了分类,它是对苏林分类法的补充和修正。张雪建利用神经网络技术对油田水进行了分类^[4],为解决油田水的分类问题提供了新的思路。李伟等用油田水有机质吸附丝色-质特征、油田水三维荧光特征等将油田水分为5类,并讨论了5种不同保存条件下油气藏的水化学特征。

2.2 油田水地球化学模式识别

A·G·柯林斯通过与蒸发海水对比来研究海相油田水的演化。我国陆相地层中的油田水是由大陆派生的,应与大陆蒸发水进行对比。大陆蒸发水的模拟实验结果表明,陆相地层中油田水的 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 可分为消耗离子和富集离子,它们的分异是由储层和原油性质所决定的,这种分异蕴含着储层和原油特性的信息,因此可以利用常量分析及有关资料,在油田水化学成分分类的基础上,建立不同沉积盆地各水层系的油田水地球化学模式识别技术。

2.2.1 富集离子的变异系数

油田水在其形成和演化过程中,由于富集离子和消耗离子的形成,造成离子含量的分异,而富集离子往往决定着油田水的性质。由于水中阴、阳离子相等,在油田水演变过程中,消耗离子趋向最低值,富集离子的变异系数往往要小,因此可用富集离子的变异系数,来表示富集离子的相对离散度,以达到区分油田水沉积环境和含水层系的目的。

2.2.2 斯蒂夫图解

斯蒂夫图解是在直角坐标系上标绘出离子的相对含量,阳离子绘在垂向零线的左边,阴离子绘在右边,然后将端点用直线连接起来,形成一个闭合“蝶形图”,就可以直接、简便地对油田水进行分类研究。

2.2.3 D函数规律的特征值

D函数的概念、分类与计算在此不详述。研究表明,D函数有以下特征:①阳离子D函数一般随矿化度的增加而降低,在地表水体中,淡水湖>河水>咸水湖>海水;在地下水体中,潜水>中深层地下水>油田水;②在天然水系中,阴离子D函数无明显的变化规律;③油田水往往 $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ 或 Cl^- 组分占优势,因此油田水也往往具有最低的D函数。

2.2.4 不同类型地下水的同位素特征

国内外研究表明,利用油田水的氢氧同位素组成阐述油田水的起源、形成机制及分类也是有效的,例如冀中坳陷不同成因类型地下氢氧同位素组成具有迥然不同的特征。新近系地层水主要为渗入-沉积混合水,古近系沉积水未受大气降水影响,属沉积成因的地下水等。

3 油田水化学成分与油气藏的关系

油田水化学成分与油气藏的形成具有密切的关系。林九皓等认为,脂肪酸的分布特征与原油成熟度及物源有关^[8]。刘崇禧等曾研究过油田水中化学成分的组合特征、可溶气态烃的组成及其与油气藏的关系^[9]。黄福堂等论述了油田水中的脂肪酸、酚、苯和甲苯等含量的变化与分布特征^[10]。蔡春芳等通过对油田水的系统研究后认为,苯系物和酚类化合物的分布与油气运聚密切相关^[11]。李伟等对油田水地球化学特征的分析后认为,油田水中芳香烃物质的性质、含量与油气藏具有密切关系^[12-13]。综上所述,可以从以下几个方面研究油田水与油气的关系。

3.1 储层含油气性预测的油田水地球化学

进行油田水地球化学勘探的目的是寻找和扩大油气区的范围。根据储层地下水与油相互地球化学作用所产生的化学成分,预测在该地段是否还有未被揭露的油矿藏。通过对油田水中化学成分横向演化特征研究,探索油气主流方向,进行储层横向预测。

油田水中有有机酸与次生孔隙具有密切关系。有机酸是溶解孔隙中和孔隙喉道中碳酸盐和铝硅盐的理想溶剂,因而能够提高油层的孔隙度和渗透率,其中以二元羧酸阴离子的作用更强。在Ⅲ类干酪根发展的沉积区,储层孔隙形成的有机或无机反应更容易进行,这主要是由于陆源高等有机质发育区是酸性还原环境,有利于有机酸的生成与保存,因此,以陆相沉积为主的中国中生代盆地,研究油田水中有有机酸的分布特征更具实际意义。

油田水中微量苯、酚的出现,可能指示油气藏的存在。地层水中酚的含量变化与分布特征,是确定和判别深部油气藏存在与否及油气异常区方向的直接标志。来自油气藏的酚类,越接近油气藏,其含量越高,油气区的地层水中的酚含量要比非油区高数倍。过去由于存储、处理困难,油田水样品分析中没有考虑损耗

① 汪蕴璞. 试论解决油田水化学成分分类的途径和方法. 中国油田水地球化学学术讨论会, 1981.

和苯系物易挥发的特点,油田水中苯含量与油气的关系一直被忽略。但近年来,随着分析技术的提高,还有人研究通过对非生产探井地层水的苯浓度分析,有把握地预测附近油藏的距离。通过对同一地层 2 个或 2 个以上邻近井的试验,可预测试验地层平面范围内,未发现的潜在油藏的距离和方向。

正构烷、异构烷、芳烃均不同程度地溶解于油田水,且溶解度随矿化度的增加而增加。研究油田水中烃类的分布特征,在一定程度上,可追索油气藏方面和油气运聚途径,例如非油田水中甲烷含量一般小于 0.25×10^{-9} ;在油田水中,与油气同层的地层水中一般大于 2.0×10^{-9} ,与油藏接触的地层水中为 $(0.5 \sim 5.0) \times 10^{-9}$ 。利用吸附丝、三维荧光指纹图谱可以直接进行油气运聚途径的追踪和研究。

国内外的研究成果表明,油田水中微量元素含量的分布特征,与储层的含油气性有关。例如在油区的油田水中,微量金属元素的含量高,接近油区次之,远离含油区最低,而且在重油油藏伴有极为明显的分散晕。而在凝析油藏的油田水中,微量元素的含量较低,但芳香烃、有机酸、脂肪族烃都出现高含量。利用这个特征不仅对储层的含油气性等进行预测,还可以进行油气属性判断。

3.2 储层或油气藏封闭性和连通性的预测技术

一般是通过对油田水化学组成或同位素特征进行分析研究,揭示油田水的类型,即所属类型为沉积水、大气降水还是混合型水。可以选择不同类型的油气区进行解剖分析和对比,建立相应的判别技术,从而对储层和油气藏封闭性和连通性进行预测。研究储层或油气藏内部的连通性和封闭性,不仅要研究油田水是否属于同一沉积水类型,还要从油田水中其他化学成分的变化来研究储层内部的微弱变化,判断储层的连通性和封闭性。

不同成因类型的油田水氢氧同位素具有截然不同的组成特征,从油田水与地表水的氢氧同位素组成对比研究,可以非常容易地识别油田水类型,从而判断油田水的起源、形成机制、沉积环境及地层封闭条件等。

油田水地球化学特征可以从一个侧面揭示出油田水系统的演化和水文地质条件的封闭性。这些地球化学特征参数包括 pH 值、 $u(\text{Na}^+)/u(\text{Cl}^-)$ 、 $u(\text{SO}_4^{2-})/w(\text{Cl}^-)$ 、 $u(\text{Cl}^-)/w(\text{Mg}^{2+})$ 、 $u(\text{Cl}^-)/u(\text{Ca}^{2+})$ 、 $u(\text{Mg}^{2+})/u(\text{Ca}^{2+})$ 、 $u(\text{SO}_4^{2-})/(u(\text{SO}_4^{2-})+u(\text{Cl}^-))$ 、矿化度、水型等等,研究这些参数的平面或垂向分布特征,可以为油气封闭条件、油气运移的方向,有利的油气聚集等提供地球化学依据。

近年来,残余盐同位素分析对比已经成为研究油层连通性的有效手段。在含水区,通过水-岩相互作用(如矿物的溶解作用)或流入新的水,可能会使水成分发生变化。当 $u(^{87}\text{Sr})/u(^{86}\text{Sr})$ 值稳定时,指示地层水具有均一的成分,若此比值有一个突变,则表示流体活动受到一个隔层的屏障,即当存在一个台阶型的残余盐类分析(RSA)结果时,表示该处存在一个横向上延伸的阻碍流体流动的隔层屏障。

通过取自己知开启或半开启、封闭或半封闭型的地层水样中烃类分析结果,发现烷烃类地球化学参数如 $\varphi(\text{Pr})/\varphi(\text{Ph})$ 、 $\varphi(\text{Ph})/\varphi(\text{nC}_{17})$ 、 $\varphi(\text{iC}_{18})/\varphi(\text{iC}_{20})$ 等和芳烃参数中的三芴、四芴系列的各个参数的变化与油气的保存条件有关,可用于研究油气的形成、运移、聚集及保存条件,开启性与封闭性等问题。

4 油田水地球化学技术发展方向

(1) 加强含油气盆地的油田水化学特征、成因、分布规律及其与含油气关系的研究,分析不同地质历史、不同环境的沉积盆地中油田水的形成与作用,进一步总结油田水分布和化学成分与油气成藏的关系,预测其油气聚集规律。

(2) 加强油田水中有机组分(如酚类、有机酸、苯系物等)、稳定同位素(如 C、O、H、S、Sr 等)和含油气地球化学指标的研究,深入探讨油田水的来源、演化与地球化学作用机制,从地质历史的角度划分水化学分区。

(3) 积极开发新技术和新方法研究,加强模拟性实验研究和计算机数值模拟研究,定量计算水-岩平衡作用,并建立起全国性的油田水地球化学数据库,完善油、气层与水层的化学判别模式^[14]。

(4) 油田水中的元素并非以单一的离子形式存在,更多的情况下是与其他离子形成多种络合离子,因此加快油田水分析测试技术的不断创新,解决分析上的难题,对于确定各种组分的存在形式,乃至在油田水-岩相互作用的地球化学模拟理论研究中都具有重要意义。

参考文献:

- [1] 柯林斯 A.G. 油田水地球化学[M]. 林文庄,王秉忱译. 北京:石油工业出版社,1984.
- [2] 孔昭柯,崔岚,王琦. 离子色谱法用于分析油田地层水[J]. 油田化学,1997,14(3):261-264.
- [3] 程中弟,应凤祥. 油田水中低碳酸的分析[J]. 石油实验地质,1995,17(1):77-80.

THE EXPLORATION SIGNIFICANCE OF WEAK AND GENTLE GEOCHEMICAL ANOMALIES IN NORTHERN HEBEI

LI Xiao-hong

(No. 519 Geological Party , North China Bureau of Geological Exploration Baoding 071051 ,China)

Abstract : Numerous geochemical anomalies delineated by 150 000 drainage sediment survey in northern Hebei are weak and gentle anomalies or single-element anomalies. In the "high , large and comprehensive" anomaly areas a bunch of large- and medium-size deposits such as the Fengning silver deposit have been discovered , and in the low anomaly areas some medium- and small-size deposits such as the Wanquansi deposit and the Chapeng deposit have also been detected , which proves that low anomalies at favorable structure positions and volcanic-intrusive areas also have good indicating significance.

Key words : northern Hebei ; geochemical feature ; weak and gentle geochemical anomaly ; exploration of mineral resources

作者简介 : 李孝红(1964 -) ,男 ,1984 年毕业于沈阳黄金专科学校 ,高级工程师 ,现主要从事地球化学勘查工作 ,发表论文数篇。

上接 418 页

[4] 李贤庆 ,侯读杰 ,张爱云 . 油田水地球化学研究进展[J]. 地质科技情报 ,2001 20(2) 51 - 54.

[5] 高锡兴 . 中国含油气盆地油田水[M]. 北京 : 石油工业出版社 ,1994.

[6] 刘崇禧 . 我国陆相盆地油田水化学特征及演变规律[J]. 石油实验地质 ,1982 4(2) 130 - 137.

[7] 汪义先 . 泌阳凹陷油田水地球化学特征及其与油气的关系[J]. 石油实验地质 ,1983 5(4) 298 - 303.

[8] 林九浩 ,文志刚 . 潜江凹陷油田水有机组分的地球化学特征[J]. 石油实验地质 ,1988 10(3) 277 - 283.

[9] 刘崇禧 ,孙世雄 . 水文地球化学找油理论与方法[M]. 北京 : 地质出版社 ,1988.

[10] 黄福堂 ,张维芹 . 松辽盆地北部地层水中“ 指纹 ”化合物的分布特征及其与油气的关系[J]. 石油实验地质 ,1993 15(3) 281 - 289.

[11] 蔡春芳 ,梅博文 ,马亭 ,等 . 塔里木盆地流体—岩石相互作用研究[M]. 北京 : 地质出版社 ,1997.

[12] 李伟 ,刘济民 . 吐鲁番凹陷油田水地化特征及其石油地质意义[J]. 石油勘探与开发 ,1994 21(5) 12 - 18.

[13] 李伟 ,李小地 . 应用油田水地球化学及流体势追踪油气运聚途径[J]. 石油勘探与开发 ,1996 23(6) 34 - 37.

[14] 文冬光 ,沈照理 . 水—岩相互作用的地球化学模拟理论及应用[M]. 武汉 : 中国地质大学出版社 ,1998.

THE ADVANCES IN THE INTEGRATED APPLICATION OF OILFIELD HYDROGEOCHEMICAL TECHNIQUE

LI Wu ,CHENG Tong-jin ,WU Chuan-zhi ,HU Bin

(Hefei Institute of Petroleum Geochemical Exploration ,SINOPEC ,Hefei 230022 ,China)

Abstract : With the development of oilfield water analyzing technique , a series of achievements have been made in the application of oilfield water geochemical technique. In this paper , the oilfield water analyzing technique , the oilfield water chemical composition classification and pattern recognition technique as well as the relationship between oilfield water composition and oil/gas reservoirs are summarized. The development trend of oilfield geochemical research has also been pointed out.

Key words : oilfield water ; geochemical analysis ; pattern recognition ; oil-gas reservoir

作者简介 : 李武(1965 -) ,男 ,1988 年毕业成都地质学院石油系 ,高级工程师 ,主要从事油田水地球化学、油气地球化学勘探、有机地球化学的科研与生产工作。